

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 3月17日

出願番号  
Application Number: 特願2004-076981

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

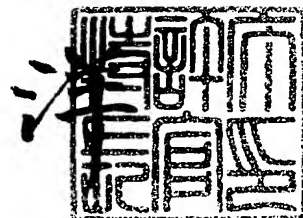
J P 2004-076981

出願人  
Applicant(s): 旭化成ライフ&リビング株式会社

2005年 4月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】

付訂願

【整理番号】

X1040302

【提出日】

平成16年 3月17日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

C08L 67/04

【発明者】

【住所又は居所】

三重県鈴鹿市平田中町 1 番 1 号 旭化成ライフ&リビング株式会社内

【氏名】

鋤柄 正幸

【特許出願人】

【識別番号】

303046266

【氏名又は名称】

旭化成ライフ&リビング株式会社

【代表者】

能村 義広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

228051

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

特許請求の範囲 1

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【請求項 1】

ポリ乳酸系樹脂（A）55～99.5重量%と無機フィラー（B）0.5～30重量%との混合物を含むことを特徴とする単層艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 2】

ポリ乳酸系樹脂（A）55～99.5重量%、無機フィラー（B）0.5～30重量%および可塑剤（C）を15重量%以下含む混合物からなることを特徴とする単層艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 3】

ASTM-D2457-70に準拠して測定した、少なくとも片面の表面光沢度（Gloss：45度）が60%以下であることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 4】

無機フィラー（B）の平均粒径が10 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 5】

可塑剤（C）が脂肪族カルボン酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸と脂肪族アルコールの群より選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステルであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 6】

さらに、平均粒径10 $\mu$ m以下の微粒子ポリマー（D）を、ポリ乳酸系樹脂（A）、無機フィラー（B）および可塑剤（C）の合計100重量%に対して3重量%以下含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 7】

請求項3～6のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを、表面光沢度60%以下の面が少なくとも1外表面になる様に積層されたことを特徴とする多層の艶消しフィルムまたはシート。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを製造する際に、該艶消しフィルムまたはシートの片面に対して非接着性の樹脂を選択して、該艶消しフィルムまたはシートの該片面と該非接着性樹脂層とが接触する層構成にして、該非接着性樹脂層を少なくとも1層含んで共押出フィルム又はシートを製膜し、その後に該非接着性樹脂層を剥がすことによって得ることを特徴とする請求項1～7の艶消しフィルムまたはシートの製造方法。

【請求項 9】

請求項1～7のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートからなる包装用資材。

【請求項 10】

請求項1～7のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートからなる農業用資材。

【請求項 11】

請求項1～7のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる壁紙。

【請求項 12】

請求項1～7のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなるスクリーン。

【請求項 13】

請求項1～7のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる室内装飾品。

【請求項 14】

請求項1～7のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる日用品、学用品、文具、または手帳。

・ 【請求項 1 の】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる紙製品または紙容器。

【発明の名称】 無機フィラー入り艶消しフィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は、良好な製膜安定性を有し、且つ艶消し性に優れたポリ乳酸系樹脂フィルムまたはシートに関する。更には、艶消し調（マットタイプ）の熱収縮性又は熱非収縮性のフィルムまたはシートおよびこれらを他素材と積層して得られる、包装用資材、育成ハウスやマルチフィルム等の農業用資材、光沢を抑えて高級で落ち着いた外観を呈する壁紙、スクリーン、室内装飾品、日用品、封筒、ファイルケース、カバー加工品等の学用品、文具、手帳、紙製品および紙容器などに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等の様な樹脂材料を用いた、透明で光沢のある延伸フィルムが包装材料として幅広く使用されている。その一方で、迷光を嫌う壁紙やスクリーン、封筒や文具用各種ファイル等に従来から用いられている光沢を抑えた艶消しフィルム又はシートが、包装業界においても商品の魅力や購買意欲を高める効果があると云われ、要求されてきている。

艶消し性フィルム又はシートに関しては、例えば、特許文献1（特許第3172559号公報）には無機フィラーを1重量%以上含有するエチレンービニルアルコール系共重合体からなる光沢度60%以下の壁紙用艶消しフィルム、特許文献2（特開2002-200724号公報）には特定粒径の無機又は有機粒子などの不活性粒子を1重量%以上含有する光沢度35%以下で曇り度80%以下の包装用艶消し二軸延伸ポリエステルフィルム、特許文献3（特許第3175306号公報）にはアニーリングされた光沢度30%以下で曇り度18%以下の艶消しポリプロピレンフィルムが開示されている。

【0003】

しかしながら、これの樹脂材料の廃棄に関わる自然環境保護の観点から、燃焼熱量が低く、土壌中で分解し、且つ安全であるものが望まれ、ポリ乳酸系樹脂などの脂肪族ポリエステル等の生分解性樹脂を用いた製品、具体的にはフィルム・シートやボトルなどの容器や成形物、繊維、不織布、発泡体、それらを用いた複合材料等の研究が活発に行われているが、ポリ乳酸系樹脂からなる艶消し性に優れた生分解性フィルム又はシートは未だ得られていない。

ポリ乳酸系樹脂は、光学活性中心を有する乳酸の重縮合体であって、ポリマーを構成するL-乳酸及び／又はD-乳酸単量体単位の構成比率から下記式により計算される光学純度（OP：単位%）を有する。

$$OP = | [L] - [D] | \quad , \quad \text{但し、} [L] + [D] = 100$$

（ここで、[L]はポリ乳酸系樹脂を構成するL-乳酸の重量%、[D]はポリ乳酸系樹脂を構成するD-乳酸の重量%、| |は計算値の絶対値を表す。）

【0004】

光学純度が80%以上と高いものは結晶性、光学純度が80%未満と低いものは非晶性となる性質を持ち、他の生分解性樹脂に比べて、曇り度（ASTM-D1003-95に準拠）が低く透明性の良好で、光沢度（ASTM-D2457-70に準拠：45度）が130%以上、引張弾性率（ASTM-D882-95aに準拠）が約2～5GPaと透明性と光沢性と剛性に優れている一方で、ガラス転位温度T<sub>g</sub>は約60℃で、他の生分解性樹脂に比べて特別に高いことから、室温（23℃）では脆性であり、艶消し性に劣る性質を持つ。

【0005】

従来、ポリ乳酸系樹脂が本来有する脆性のために、包装体輸送時に要求される耐衝撃性が劣る欠点を有することから、耐衝撃性の優れるガラス転位温度T<sub>g</sub>の低い（10℃以下の）生分解性ポリエステルを混合させる事により耐衝撃性を改善する試みが成されているが、艶消し性を改善する試みは成されていない。ここでいう生分解性ポリエステルとは、

・脂肪族シカルボン酸と脂肪族シオールを主成分として重合した脂肪族ポリエーテル、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生合成される脂肪族ポリエステル等の結晶性樹脂であって、その結晶融点は60～170℃の範囲内でガラス転位温度は室温（23℃）以下にあり、室温ではゴム状態で耐衝撃性がある一方で、ポリ乳酸系樹脂より透明性に劣る性質を持つ。

#### 【0006】

ポリ乳酸系樹脂とガラス転位温度 $T_g$ が0℃以下の生分解性ポリエステルの混合物を主体としてなるポリ乳酸系樹脂からなるポリ乳酸系延伸フィルム又はシートに関しては、例えば、特許文献4（特許第3138196号公報）等の開示されているが、いずれも耐衝撃性は改善されているが、実用レベルの艶消し性を達成しているとは言えず問題がある。

ポリ乳酸系樹脂と不活性粒子の混合物を主体としてなるポリ乳酸系樹脂からなるポリ乳酸系延伸フィルム及びシートに関しては、例えば、特許文献5（特開2001-49003号公報）には平均粒径0.6 $\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム20重量%又はポリスチレン樹脂15重量%と酸化チタン5重量%（いずれも不活性粒子として20重量%）含有するポリ乳酸系延伸フィルムが開示されているが、艶消し性の向上に関する開示は無い。

#### 【0007】

【特許文献1】特許第3172559号公報

【特許文献2】特開2002-200724号公報

【特許文献3】特許第3175306号公報

【特許文献4】特許第3138196号公報

【特許文献5】特開2001-49003号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は、良好な製膜安定性を有し且つ艶消し性に優れたポリ乳酸系樹脂フィルム又はシートを提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

ポリ乳酸系樹脂はガラス転移温度 $T_g$ が60℃付近にあり、常温に置いてガラス状態で硬質な樹脂であり、得られるフィルム又はシートはそのままでは表面光沢度（Gloss：45度）が100%を超える高光沢なフィルム又はシートとなるため、これを艶消し性の優れるフィルム又はシートにする事は従来技術では困難であった。その様なポリ乳酸に無機フィラーを特定の比率で混合し、しかも分散性の悪い無機フィラーを均一に分散させることによって斑のない良好な艶消し性と同時に製膜安定性を両立させる事は従来技術では更に困難であった。

本発明者は、前記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、ポリ乳酸系樹脂（A）と無機フィラー（B）とを含む特定の比率の混合物とする事で良好な製膜安定性と艶消し性を有するフィルム又はシートとなることを見出し本発明を完成した。

#### 【0010】

すなわち、本発明は下記の通りである。

1）ポリ乳酸系樹脂（A）55～99.5重量%と無機フィラー（B）0.5～30重量%との混合物を含むことを特徴とする単層艶消しフィルムまたはシート。

2）ポリ乳酸系樹脂（A）55～99.5重量%、無機フィラー（B）0.5～30重量%および可塑剤（C）を15重量%以下含む混合物からなることを特徴とする単層艶消しフィルムまたはシート。

3）ASTM-D2457-70に準拠して測定した、少なくとも片面の表面光沢度（Gloss：45度）が60%以下であることを特徴とする1）又は2）のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシート。

#### 【0011】

4）無機フィラー（B）の平均粒径が10 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする1）～3）

のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシート。

5) 可塑剤 (C) が脂肪族カルボン酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸と脂肪族アルコールの群より選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステルであることを特徴とする1) ~ 4) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシート。

6) さらに、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  以下の微粒子ポリマー (D) を、ポリ乳酸系樹脂 (A)、無機フィラー (B) および可塑剤 (C) の合計 100 重量% に対して 3 重量% 以下含むことを特徴とする1) ~ 5) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシート。

#### 【0012】

7) 3) ~ 6) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを、表面光沢度 60 % 以下の面が少なくとも1外表面になる様に積層されたことを特徴とする多層の艶消しフィルムまたはシート。

8) 1) ~ 7) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを製造する際に、該艶消しフィルムまたはシートの片面に対して非接着性の樹脂を選択して、該艶消しフィルムまたはシートの該片面と該非接着性樹脂層とが接触する層構成にして、該非接着性樹脂層を少なくとも1層含んで共押出フィルム又はシートを製膜し、その後該非接着性樹脂層を剥がすことによって得ることを特徴とする1) ~ 7) の艶消しフィルムまたはシートの製造方法。

#### 【0013】

9) 1) ~ 7) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートからなる包装用資材。

10) 1) ~ 7) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートからなる農業用資材。

11) 1) ~ 7) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる壁紙。

12) 1) ~ 7) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなるスクリーン。

13) 1) ~ 7) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる室内装飾品。

14) 1) ~ 7) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる日用品、学用品、文具、手帳。

15) 1) ~ 7) のいずれかに記載の艶消しフィルムまたはシートを表面に積層してなる紙製品または紙容器。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明の艶消しフィルムまたはシートは、ポリ乳酸系樹脂と無機フィラーと必要に応じて可塑剤からなり、主要成分であるポリ乳酸系樹脂が生分解性を有するため使用後に廃棄する際にも自然環境保護の観点から有利であり、且つ良好な製膜安定性を有し、単独かまたは他素材と積層して用いられ、包装用資材や農業用資材に艶消し性を付与する効果、また、壁紙、スクリーン、室内装飾品、日用品、学用品、文具、手帳、紙製品および紙容器等に光沢を抑えて高級で落ち着いた外観を付与する効果がある。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

以下、本発明について、特にその好ましい態様を中心に、具体的に説明する。

本発明の艶消しフィルム又はシートは、最終的に微生物によって分解されるポリ乳酸系樹脂 (A) と無機フィラー (B) とを含む混合物を主体とする。本発明の艶消しフィルム又はシートを得るためには、ポリ乳酸系樹脂 (A) と無機フィラー (B) との混合物の重量割合 (合計 100 %) は、ポリ乳酸系樹脂 (A) が 55 ~ 99.5 重量%、無機フィラー (B) が 0.5 ~ 30 重量% の範囲内である事が必要である。好ましくは、ポリ乳酸系樹脂 (A) が 55 ~ 99.4 重量%、無機フィラー (B) が 0.5 ~ 30 重量%、可塑剤 (C) が 0.1 ~ 15 重量% の範囲内であり、より好ましくは、ポリ乳酸系樹脂 (A) が 63 ~ 98.9 重量%、無機フィラー (B) が 1 ~ 25 重量%、可塑剤 (C) が 0.1 ~

重量%、無機フィラー（B）が3～18重量%、可塑剤（C）が0.1～11重量%の範囲内であり、特に好ましくは、ポリ乳酸系樹脂（A）が74～92重量%、無機フィラー（B）が6～16重量%、可塑剤（C）が2～10重量%の範囲内である。ポリ乳酸系樹脂（A）の割合が55重量%未満では得られるフィルム又はシートの機械物性が劣り、フィルム又はシートが脆くなり製膜安定性が低下する傾向にあり、99.5重量%を超えると無機フィラー（B）が0.5～30重量%の範囲内の組成は得られなくなる。

#### 【0016】

また、無機フィラー（B）が0.5重量%未満では艶消し性が劣り、ASTM-D2457-70に準拠して測定した表面光沢度（グロス：45度）が60%を超えるフィルムとなり、無機フィラー（B）が30重量%を超えるとフィルムが脆くなり安定して製膜出来ない傾向にあり、フィルム又はシートの柔軟性が低下して、エンボス加工等の凹凸のあるラミ品を生産する際にフィルム又はシートが凹凸に追随せずに凹凸転写性が悪くなる傾向、基材との密着性が悪くなる傾向にある。また、可塑剤（C）が15重量%を超えるとフィルム又はシート表面が軟化し過ぎて製膜後のフィルム又はシートがブロッキングを起こし易くなる。

#### 【0017】

本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂（A）とは、ポリ乳酸単独重合体、乳酸単量体単位を50重量%以上含有する共重合体、またはそれらの混合物であって、ポリ乳酸単独重合体、乳酸と他のヒドロキシカルボン酸およびラクトン類からなる群より選ばれる化合物との共重合体、またはそれらの混合物である。乳酸単量体単位の含有量が50重量%未満の場合、フィルムの耐熱性および透明性が低下する傾向にある。好ましくはポリ乳酸単独重合体、乳酸単量体単位を80重量%以上含む共重合体又はそれらの混合物であり、さらに好ましくは、ポリ乳酸単独重合体、乳酸単量体単位を90重量%以上含む共重合体又はそれらの混合物である。

#### 【0018】

乳酸には光学異性体として、L-乳酸とD-乳酸が存在し、それらが重合してできるポリ乳酸には、D-乳酸単位が約10%以下でL-乳酸単位が約90%以上、又はL-乳酸単位が約10%以下でD-乳酸単位が約90%以上であるポリ乳酸で、光学純度が約80%以上の結晶性ポリ乳酸と、D-乳酸単位が10%～90%でL-乳酸単位が90%～10%であるポリ乳酸で、光学純度が約80%以下の非晶性ポリ乳酸とがあることが知られている。本発明で用いるポリ乳酸系樹脂（A）は特に好ましくは、光学純度が85%以上の結晶性ポリ乳酸単独、又は光学純度が85%以上の結晶性ポリ乳酸と光学純度が80%以下の非晶性ポリ乳酸とからなる混合物である。

#### 【0019】

乳酸との共重合成分として用いられる単量体として、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカブロン酸等が挙げられる。また、脂肪族環状エステルとしては、グリコリド、ラクチド、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンおよびこれらにメチル基などの種々の基が置換したラクトン類が挙げられる。また、ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等、多価アルコールとしては、ビスフェノール／エチレンオキサイド付加反応物などの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのエーテルグリコール等が挙げられる。

#### 【0020】

ポリ乳酸系樹脂（A）の重合方法としては、縮合重合法、開環重合法などの公知の方法



で採用される。また、ホウイソシノヤード、ホウエホイシロ物、既知小物、多価既知化合物などの結合剤を使用して分子量を増大する方法を用いることもできる。

ポリ乳酸系樹脂（A）の重量平均分子量は10000～1000000の範囲が好ましい。分子量が10000未満ではフィルムの機械的物性が不十分となる傾向があり、1000000を超えると熔融粘度が高くなり、通常の加工機械では物性の安定したフィルムが得られにくい。

本発明で用いられる無機フィラー（B）とは、株式会社技術情報協会発行の樹脂／フィラー系 混練技術のページ30～31に述べられている様な無機フィラーであり、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、窒化物、炭素類、その他無機フィラーである。

#### 【0021】

酸化物としては、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化アンチモン、フェライト類などがある。

水酸化物としては、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性マグネシウムなどがある。

炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイトなどがある。

硫酸塩としては、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維などがある。

ケイ酸塩としては、ケイ酸カルシウム（ウォラストナイト、ゾノトライト）、タルク、クレイ、マイカ、モンモリナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビード、シリカ系バルンなどがある。

窒化物としては、窒化アルミ、窒化ホウ素、窒化ケイ素などがある。

炭素類としては、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素バルン、木炭粉末などがある。

#### 【0022】

その他無機フィラーとしては、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、アルミボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ホウ酸亜鉛、スラグ繊維などがある。

本発明で用いられる無機フィラー（B）としては、好ましくは形状が板状または球状、粒状のフィラーであり、板状フィラーとしては、タルク、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、板状炭カル、板状水酸化アルミ、ハイドロタルサイトなどがあり、球状、粒状フィラーとしては、炭カル、シリカ、クレイ、各種鉱石粉碎品、各種ビーズ、各種バルーン、テトラポット型酸化亜鉛などがある。より好ましくは、タルク、炭カル、クレイ、シリカ、マイカ、セリサイト、酸化チタンなどである。特に好ましくは、タルク、マイカ、炭カル、シリカなどである。

#### 【0023】

本発明で用いられる無機フィラー（B）は、平均粒径が10 $\mu$ m以下のものが好ましい。より好ましくは、平均粒径が7 $\mu$ m以下のものであり、更に好ましくは平均粒径が5 $\mu$ m以下で0.1 $\mu$ m以上のものである。平均粒径が10 $\mu$ mを超える無機フィラーを使用すると、20 $\mu$ m以下の薄いフィルムを作る場合に欠陥となってフィルムが破れたり、穴があいたりして製膜安定性が低下する傾向にある。無機フィラーの平均粒径はレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて測定される。

#### 【0024】

本発明で用いられる可塑剤（C）としては、当業界で一般に用いられているものから選択使用でき、樹脂組成物に15重量％程度添加してもブリードアウトしないもの、人体に対して無害、安全な物質が好ましい。可塑剤の例としては、フタル酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、多価アルコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、エポキシ系可塑剤、脂肪族多価アルコールなどがある。より好ましい可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、多価アルコールエステル、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤であり、更に好ましくは脂肪族カルボン酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸と脂肪族アルコールの群より選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステルであり、特に好ましくは、炭素数20個以下の脂

・脂肪族カルボン酸と炭素数20個以下の脂肪族エトキシカルボン酸と炭素数20個以下の脂肪族アルコールの群より選ばれる2種以上の組合せから合成されたエステルである。

#### 【0025】

フタル酸エステルの例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどがある。

脂肪族二塩基酸の例としてはコハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等がある。

ヒドロキシ多価カルボン酸エステルの例としては、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、クエン酸トリブチル等がある。

多価アルコールエステルの例としては、グリセリントリアセテート、グリセリントリブチレート、アセチル化モノグリセライド系可塑剤、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジペンタエリスリトールヘキサエステル、ペンタエリスリトールエステル等がある。

#### 【0026】

脂肪酸エステルの例としては、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル、塩素化脂肪酸メチル、アジピン酸エーテル・エステル等がある。

リン酸エステルの例としては、リン酸トリオクチル、リン酸トリクロロエチル等がある。エポキシ可塑剤の例としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル等がある。

脂肪族多価アルコールの例としては、分子内に水酸基を2個もつ多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等があり、分子内に水酸基を3個以上もつ多価アルコールとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、トリメチロールプロパンなどがある。

#### 【0027】

本発明の艶消しフィルム又はシートは、光沢計（ASTM-D2457-70）で測定した、少なくとも片面の表面の光沢度（Gloss：45度）が60%以下である事が好ましい。より好ましくは、表面の光沢度（Gloss：45度）が30%以下のフィルム又はシートであり、更に好ましくは20%以下であり、特に好ましくは10%以下のフィルム又はシートである。光沢度が60%を超えるフィルム又はシートは艶消し性に劣るフィルム又はシートとなる。

#### 【0028】

本発明の艶消しフィルム又はシートは、平均粒径10 $\mu$ m以下の微粒子ポリマー（D）を、ポリ乳酸系樹脂（A）、無機フィラー（B）および可塑剤（C）の合計100重量%に対して0.03重量%以上3重量%以下で含むことが好ましい。微粒子ポリマーを添加することで、フィルムまたはシートの疎水性、撥水性、滑り性などの性能を向上し、また、フィルム又はシートの表面硬度を向上できるので好ましい。より好ましくは、平均粒径が5 $\mu$ m以下の微粒子ポリマーで、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂、スチレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂からなる群より選択された微粒子ポリマーを少なくとも1種以上含むことである。特に好ましくは、平均粒径が5 $\mu$ m以下の微粒子ポリマーで、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂、スチレン樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸セルロース樹脂からなる群より選択された微粒子ポリマーを少なくとも1種以上含むことである。微粒子ポリマーの平均粒径が10 $\mu$ mを超えると薄いフィルムに欠陥が生じて製膜安定性が低下する傾向にある。また、微粒子ポリマー（D）の含量がポリ乳酸系樹脂（A）、無機フィラー（B）および可塑剤（C）の合計100重量%に対して0.03重量%未満では微粒子ポリマー（D）添加の効果が得られず、3重量%を超えるとポリ乳酸系樹脂（A）、無機フィラー（B）および可塑剤（C）からなる樹脂ブレンド物への相容性から微粒子ポリマー（D）が凝集を起こし易くなる傾向がある。

尚、本発明の艶消しフィルム又はシートに使用する原料樹脂としては、上記したバージン原料以外に該樹脂製膜時に発生するトリム屑等を再度加工してペレット化、又は微粉化したリサイクル原料を単独で、又は該バージン原料に混入して使用することができる。

次に、本発明の艶消しフィルム又はシートの製造方法について述べる。

ポリ乳酸系樹脂（A）、無機フィラー（B）、可塑剤（C）、微粒子ポリマー（D）等の混合方法や混合装置は、特に限定されないが、例えば、同一の単軸又は二軸押出混練機にそれぞれの原料を供給して熔融混合して行われ、そのまま口金（ダイリップ）より押出して直接にフィルム又はシートに加工する方法、或いはストランド形状に押出してペレットを作製した後に再度押出してフィルム又はシートに加工する方法が挙げられる。紛体である無機フィラー（B）の分散性を良くするためには、二軸押出混練機を用いることが好ましい。

熔融押出温度としては、ポリ乳酸系樹脂の融点及び混合比率を考慮して適宜選択されるが、100～250℃の温度範囲が好ましい。得られるフィルムまたはシートの艶消し性を考えた場合、押出時のダイの温度は成形可能な範囲内で低い方が艶消し性が良好になる傾向があるので好ましい。特に好ましいダイ温度の範囲は150～165℃である。

### 【 0 0 3 0 】

本発明の艶消しフィルム又はシートの製膜方法としては、Tダイより冷却ロールにキャストされる方法、インフレーション法やテンター法などの従来公知の製膜方法にて、無延伸、一軸延伸、或いは、同時又は逐次二軸延伸する方法がある。詳しくは、（1）押出されたチューブ状またはシート状の樹脂を熔融状態からインフレーション法又はキャスト法により熔融延伸して製膜する方法、（2）押出されたチューブ状又はシート状の樹脂を熔融状態から急冷して非晶状態に近い状態で固化させた後、続いてそのチューブ状又はシート状の樹脂をガラス転移温度以上融点以下に再加熱してインフレーション法又はロール・テンター法で延伸する冷間延伸法で製膜する方法、或いは、熔融延伸又は冷間延伸の後にフィルム又はシートの熱収縮性の抑制の為にフィルム又はシートを把持した状態等で熱処理を行ってフィルム又はシートを得る様な方法によって得られる。

### 【 0 0 3 1 】

フィルム又はシートの延伸倍率としては、延伸方法に関わらず、押出し口金（ダイリップ）間隔に対して、最終のフィルム又はシートの厚みが $1/500 \sim 1/40$ の範囲になる様に、少なくとも1軸方向に熔融延伸または冷間延伸することが好ましい。

殊に、冷間延伸法において、熔融状態から急冷し非晶状態に近い状態で固化させたもの（本発明ではバリソンと呼ぶ）を再加熱後に冷間延伸する場合は、ポリ乳酸系樹脂を熔融状態にて押出し、口金（ダイリップ）間隔に対してバリソンの厚みが $1/2$ 倍～ $1/20$ 倍の範囲になる様に、面積倍率で2倍～20倍になる様に少なくとも1軸方向に熔融延伸後に、バリソンに対してMD方向（フィルムの長手方向）及びTD方向（フィルムの幅方向）それぞれに1.5～6倍冷間延伸して、最終的に、ダイリップ間隔に対して延伸フィルム又はシートの厚みが $1/200$ 倍～ $1/40$ 倍の範囲になる様に、ダイ出口からの面積倍率で40倍～200倍の範囲になる様に少なくとも1軸方向に延伸することが好ましい。

### 【 0 0 3 2 】

又、フィルム又はシートの熱処理加工としては、非収縮フィルム又はシートを得る場合には、熱処理温度は約80℃～160℃、熱処理時間は2～10秒の範囲内が好ましい。かかる範囲を下回ると得られたフィルムの熱収縮率が高くて非収縮フィルムにはなりにくく、かかる範囲を上回ると熱処理中にフィルムが融解し破断する場合がある。

本発明の艶消しフィルム又はシートの厚みは、好ましくは5～500μm、より好ましくは7～250μm、更に好ましくは7～100μmである。

本発明の艶消しフィルムまたはシートの製造において、目的とするフィルムまたはシートを得るために、そのフィルムまたはシートと非接着性の樹脂を用いて多層ダイで共押出し、その後非接着性の樹脂層を取り除くことによって目的とするフィルムを得る方法は

、非接着性の樹脂は、製膜又は貼付に際しては向上できるの、薄いフィルムを得る場合には好ましい。

### 【0033】

一般的に樹脂は、その溶解性パラメーターの値（SP値）が近い樹脂同士は相容性が良く、ブレンドした場合に混ざり易い傾向にあり、製膜時に共押出しすると接触する樹脂層同士が接着しやすい傾向にあるので、非接着性の樹脂を選択する場合には、接触する樹脂層の樹脂同士の化学構造（1次構造）、極性ができるだけ異なる樹脂同士を選択すると、溶解性パラメーターの値の差も大きくなり、製膜時に共押出ししても非接着性な樹脂層の組合せを選択できる。例としては、ポリ乳酸等の生分解性樹脂は主に脂肪族ポリエステル構造を有するものが多いため、カルボニル基などの比較的極性の大きな基を有するため、ポリオレフィン等の無極性な樹脂は脂肪族ポリエステル樹脂とは接着し難い傾向にあり、良好な非接着性樹脂の一つである。非接着性の目安としては、製膜後に非接着性の樹脂層を剥離する際に目的とするフィルム又はシートが変形することなく剥がれる程度の非接着性が好ましい。本発明の艶消しフィルムまたはシートに対して非接着性の樹脂としては、非接着性を有して製膜安定性に優れる樹脂であれば特に限定はないが、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂類である。

### 【0034】

本発明の艶消しフィルム又はシートには、所望により当該技術分野において通常用いられる添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、造核剤、架橋剤、着色剤等を本発明の要件と特性を損なわない範囲で配合することが可能である。

酸化防止剤としてはp-tert-ブチルヒドロキシトルエン、p-tert-ブチルヒドロキシアニソール等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；熱安定剤としてはトリフェニルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリスノリルフェニルホスファイト等；紫外線吸収剤としてはp-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン等；滑剤としてはステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、バルミチン酸ナトリウム等；帯電防止剤としてはN, N-ビス（ヒドロキシエチル）アルキルアミン、アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルフォネート等；難燃剤としてはヘキサブROMシクロデカン、トリス（2, 3-ジクロロプロピル）ホスフェート、ペンブROMフェニルアリルエーテル等；造核剤としてはポリエチレンテレフタレート、ポリートランスシクロヘキサジメタノールテレフタレート、バルミチン酸アミド等が挙げられる。

### 【0035】

本発明の艶消しフィルム又はシートには、単層のフィルム又はシート以外に、本発明の艶消しフィルム又はシートを少なくとも1外面の表面光沢度（Gloss：45度）が60%以下になる様に積層された多層のフィルム又はシートが含まれる。特に、多層フィルム又はシートにおいて、少なくとも1外面に本発明の艶消し性フィルム又はシート層を有し、それ以外の層でフィルム又はシートの製膜安定性などの加工性を改良する層、柔軟性を付与する層または別の基材との接着性を改良する層などの物性を改良する層を有する多層フィルム又はシートが好ましい。より好ましくは、少なくとも1外面に本発明の艶消し性フィルム又はシート層を有し、それ以外の層でフィルム又はシートの製膜安定性などの加工性を改良する層、柔軟性を付与する層または別の基材との接着性を改良する層などの物性を改良する層が生分解性の樹脂からなる多層フィルム又はシートである。

### 【0036】

又、本発明の艶消し性フィルム又はシートは、単体材料でもそれに異種又は同種の材料が積層された複合材料でも良い。更には、印刷、コーティング、ラミネート等の目的で、コロナ処理などによりさらに親水化処理することもできる。その際の表面張力としては、40mN/m～60mN/mの範囲が好ましい。

単体で用いる用途としては、被包装物に高級感を出すために本発明のフィルム又はシートを直接包装に用いた包装資材、および育成ハウスやマルチフィルムなどの農業用資材と

としての用途がある。また、他系材と積層された複合材料としての用途としては、壁紙の汚れ防止用のフィルムとして壁紙表面に積層され、且つ壁紙の持つ艶消し性を損なわない壁紙防汚用フィルムとしての用途、迷光を嫌うスクリーンの表面に積層する用途、家具、調度品、カーテンなどの室内装飾品の表面に積層して、汚れ防止と同時に艶消し性で高級感を出す用途、また、日用品、学用品、文具、手帳の表面に積層して艶消し性で革製品に似た高級感を出すために用いられる用途、紙製品、紙製容器の表面に積層されて、艶消し性による高級感を出すと同時に紙に防水効果を付与するフィルムとしての用途などがある。

#### 【実施例】

##### 【0037】

以下、実施例および比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。

実施例および比較例で用いた評価方法について以下に説明する。

(1) ポリ乳酸系樹脂(A)の光学純度OP

ポリ乳酸系樹脂(A)の光学純度(OP:単位%)は、前述の通り、構成するL-乳酸及び/又はD-乳酸単量体単位の構成比率から下記式により計算される。

$$OP = | [L] - [D] |, \text{ 但し、} [L] + [D] = 100$$

##### 【0038】

ポリ乳酸系樹脂(A)を構成するL-乳酸及び/又はD-乳酸単量体単位の構成比率は、以下の測定条件で、試料を1N-NaOHでアルカリ分解後に1N-HClで中和して蒸留水で濃度調整した加水分解試料(液)について、光学異性体分離カラムを装着した島津製作所製の高速液体クロマトグラフィー(HPLC:LC-10A-VP)にて、紫外線UV254nmでのL-乳酸とD-乳酸の検出ピーク面積比(垂線法による面積測定)から、ポリ乳酸重合体(A)を構成するL-乳酸の重量比率[L](単位%)、ポリ乳酸重合体(A)を構成するD-乳酸の重量比率[D](単位%)を求め、1重合体当り3点の算術平均(四捨五入)をもって測定値とした。

カラム:東ソー製「TSK gel-Enantio-L1」(商品名) [4.6mm径×25cm長]

移動相:1mM-CuSO<sub>4</sub> 水溶液

試料溶液濃度:25pg/μL [ポリ乳酸重合体としての濃度]

試料溶液注入量:10μL

溶媒流速:0.5~0.8ml/分

カラム温度:40℃

##### 【0039】

(2) ポリ乳酸系樹脂(A)の重量平均分子量Mw

東ソー製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置(GPC:データ処理部GPC-8020、検出器RI-8020)を用いて、以下の測定条件で、標準ポリスチレンを用いてポリスチレン換算で分子量500以下のものを除く高分子物の分散の重量平均値として重量平均分子量Mwを求め、1試料当り3点の算術平均(有効数字2桁)をもって測定値とした。

カラム:昭和電工製「Shodex K-805」(商品名)と「Shodex K-805」(商品名)の連結カラム [7.8mm径×60cm長]

溶離液:クロロホルム

試料溶液濃度:0.2wt/vol%

試料溶液注入量:200μL

溶媒流速:1ml/分

カラム・検出器温度:40℃

##### 【0040】

(3) ポリ乳酸系樹脂(A)、ピオノーレ#3001(商品名、昭和高分子(株))、およびエコフレックス(商品名、BASF社)の融点Tm、ガラス転移温度Tg

JIS-K7121に準拠して、樹脂の融点Tm、ガラス転移温度Tgを測定した。すなわち、標準状態(23℃65%RH)で状態調節(23℃1週間放置)した試料から試

・ 破口として長手方向（ML）及び幅方向（TD）に各々2点（2箇所）9.0mmとを切り出した後、パーキンエルマー（Perkin-Elmer）社製の示差走査熱量計（熱流速型DSC）、DSC-7型を用いて、窒素ガス流量25ml/分、10℃/分で室温（23℃）から200℃まで昇温し（1次昇温）、200℃で10分間保持して完全に融解させた後、30℃/分で-100℃まで降温させて-100℃で2分間保持し、更に上記昇温条件で2回目の昇温（2次昇温）する間に描かれるDSC曲線のうち、1次昇温時の融解（吸熱）ピーク頂点から融点T<sub>m</sub>（℃）、2次昇温時の階段状変化部分曲線と各ベースライン延長線から縦軸方向に等距離にある直線との交点（中間点ガラス転移温度）をT<sub>g</sub>（単位℃）として測定し、1試料当り4点の算術平均（小数点以下四捨五入）をもって測定値とした。

#### 【0041】

（4）無機フィラー（B）、微粒子ポリマー（D）の平均粒径（μm）

無機フィラー（B）および微粒子ポリマー（D）の平均粒径は、堀場製作所社製のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-910（商品名）を用いて、小粒径のものから累計の頻度が50%となる粒子径を平均粒径とした。

（5）フィルムまたはシートの全層厚み、各層厚み（μm）

フィルムの全層厚みは、JIS-K-7130に従い、マイクロメータを用いて測定、各層厚みは顕微鏡で多層フィルムの断面を観察して測定した。

（6）表面光沢度（Gloss：45度）（%）

標準状態（23℃65%RH）で状態調節（23℃1週間放置）したサンプルフィルム又はシートから試験片として50mm角の正形状のサンプルに切り出した後、表面光沢度（Gloss：単位%）は、ASTM-D2457-70に準拠して、日本電色工業製の光沢計VGS-300A（商品名）を用い、標準状態で測定し、1種フィルム又はシート当り6点の算術平均値（有効数字2桁）をもって測定値とした。

#### 【0042】

（7）艶消し性

艶消し性は、フィルム又はシートを用いて包装体とした時における被包装物の照かり性の観点から以下のように評価した。

a a：最良の艶消し度で照かりが殆ど無い。

a：照かりがかなり抑えられ良好な艶消し性のレベル。

b：照かりが中程度抑えられ中程度の艶消し性のレベル。

c：照かりがある程度抑えられ実用できる最低限の艶消し性のレベル。

×：艶消し性に劣り、反射光が照かって見える。

#### 【0043】

（8）製膜安定性

フィルム製膜時の安定性で以下の基準で評価した。

a a：全く問題なく安定して製膜できる。

a：殆ど問題ないが、まれに不安定になることがある。

b：まれにフィルムの脆い部分が発生して、チューブ状フィルムの製膜時に中の空気が抜けることがある。

c：時々フィルムの脆い部分が発生して、チューブ状フィルムの製膜時に中の空気が抜けることがある。

×：フィルムが脆くて、チューブ状フィルムの製膜時に中の空気が抜けることが多く、欠陥のないフィルムを連続して得る事が難しい。

#### 【0044】

（9）凹凸転写性および密着性

170℃に予熱したポリ塩化ビニル樹脂壁紙とサンプルフィルムを160℃の熱ロール（ポリ塩化ビニル樹脂面と接触するロール）と30℃のエンボスロール（サンプルフィルムと接触するロール）で圧着し、エンボスロールの凹凸転写性および下地（ポリ塩化ビニル樹脂）とサンプルフィルムとの密着性を以下の基準で評価した。

- ・ a a : 取向の凹凸転写性で最も美しいエンボへ加工ができ、且つ下地との密着性も良好である。
- ・ a : 凹凸転写性も下地との密着性も良好で美しい状態である。
- ・ b : 凹凸転写性か下地との密着性のどちらかは良好であるが、どちらかは実用として許容できる最低レベルである。
- ・ c : 凹凸転写性も下地との密着性も両方とも実用として許容できる最低レベルである。
- × : 凹凸転写性か下地との密着性のどちらか少なくとも一方が実用として許容できるレベルに達しない状態である。

#### 【0045】

##### (10) ブロッキング性

以下の基準でブロッキング性を評価した。

- a a : ブロッキングは全く問題ない。
- a : 殆ど問題ないが、まれにフィルムを巻き解く際に少し抵抗が生じる。
- b : フィルムを巻き解く際に、時々、少し抵抗が生じる。
- c : フィルムを巻き解く際に、時々、ブロッキングを生じるが、実用できる最低レベルである。
- × : フィルムを巻き解く際に頻繁にブロッキングを生じ、フィルムが変形する（伸びる）まで力を加えないと巻き解けない状態である。

#### 【0046】

##### (11) 防汚性テスト

壁紙にラミした場合の汚れ防止機能（耐汚染性）を調べるために、日本壁紙協会のホームページに記載された方法に従い、フィルムに汚染物（コーヒー、醤油、クレヨン、水性サインペン）をそれぞれ付着させ、24時間後にコーヒーと醤油は水で、クレヨンと水性ペンは中性洗剤で汚れを拭き取ったものを目視で判定した。判定は汚れを拭き取った部分を元のフィルムと比較判定し、以下の5段階評価のどれに相当するかを目視で判定し、4級以上を合格とした。

- 5級：汚れが残らない。
- 4級：ほとんど汚れが残らない。
- 3級：やや汚れが残る。
- 2級：かなり汚れが残る。
- 1級：汚れが濃く残る。

#### 【0047】

##### (12) 総合判定

艶消し性、製膜安定性、凹凸追従性及び密着性、ブロッキング性の4項目の評価結果から以下の様な基準で総合判定した。

- AA : 4項目の評価の全てが a a で、最良の艶消し性フィルム又はシートである。
- A : 4項目の評価の内、1項目以上が a で、残りは全て a a で、優れた艶消し性フィルム又はシートである。
- B : 4項目の評価の内、1項目以上が b で、残りは全て a a か a で、良い艶消し性フィルム又はシートである。
- C : 4項目の評価の内、1項目以上が c で、残りは全て a a か a か b で、実用に耐える最低限の艶消し性フィルム又はシートである。
- × : 4項目の評価の内、1項目以上が × で、艶消し性フィルム又はシートとして実用に耐えないフィルム又はシートである。

#### 【0048】

以下の実施例および比較例に用いたポリ乳酸系樹脂は、特表平4-504731号公報の実施例に記載された方法に従って触媒量、重合条件、モノマー組成などをコントロールして重合し得られた、表1に示した重量平均分子量、光学純度、Tg、Tmを持つ結晶性ポリ乳酸（a1）、（a2）及び非晶性ポリ乳酸（a3）である。また、無機フィラー（B）としては、白石カルシウム（株）製の炭酸カルシウム、コロカルソーEX（商品名）



、信越化学（株）製のシリカ、ハイフイラー#12（商品名）、ノゾシヤハン社製のシリカ、シベルナートFK310（商品名）を用いた。また可塑剤（C）としては、ヒドロキシ多価カルボン酸エステルとして日精化学工業社のATBC（アセチルクエン酸トリブチル）、およびグリセリン酢酸脂肪酸エステルとして理研ビタミン社製のリケマールPL-019（いずれも商品名）、微粒子ポリマー（D）としては信越化学工業（株）製シリコン樹脂粒子、KMP-590（商品名）を用いた。また、非接着性の樹脂として旭化成ケミカルズ（株）製のサンテックLD F-1920（商品名）を用いた。ただし、本発明における樹脂の組成がこれに限定されるものではない。

#### 【0049】

##### 【実施例1～9及び比較例1～2】

実施例1～9及び比較例1～2においては、表1の結晶性ポリ乳酸（a1）、（a2）、非晶性ポリ乳酸（a3）、及び無機フィラー（B）として炭酸カルシウム（コロカルソーEX）、タルク（ハイフイラー#12）、シリカ（シベルナートFK310）、可塑剤（C）としてATBC、リケマールPL-019および微粒子ポリマー（D）としてシリコン樹脂微粒子（KMP-590）を用いて、以下の様にしてコンバウンドされた原料ペレットを得た。即ち、表2に示した組成になる様にポリ乳酸（A）、無機フィラー（B）、可塑剤（C）、および微粒子ポリマー（D）を同方向二軸押出機を用いて熔融ブレンドし、ポリ乳酸コンバウンドペレットを得た。

#### 【0050】

次に、こうして得られたポリ乳酸コンバウンドペレットを単軸押出機で熔融押出し、円筒形の単層ダイを用いて製膜した。

押出時には、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの円筒ダイを用い、ダイ温度を160℃に設定してチューブ状に押出された熔融樹脂に冷却リングより約25℃のエアを吹き付けながらチューブ内へエアを注入してバブルを形成し、得られたフィルムをピンチロールへ導きチューブ状のフィルムをフラット状2枚のフィルムとして巻き取った。次に、バブルが安定してから、樹脂押出速度、バブル中へのエア注入量、ピンチロールにおけるフィルム巻き取り速度を微調整し、最終厚みが15μmのフィルムを得た。

実施例1～9及び比較例1～2で得られたフィルムの物性評価結果を表2に示した。

#### 【0051】

##### 【実施例10～14及び比較例3】

実施例10～14においては、第一層（チューブ状フィルムの最外層）には、表3に示した組成になる様に実施例1～9と同様にして同方向二軸押出機を用いて熔融ブレンドして得られたポリ乳酸コンバウンドペレットを用いて、第二層（中間層）には表3に示した組成になる様にポリ乳酸とピオノーレ#3001又はエコフレックスをドライブレンドするかまたはピオノーレ#3001、エコフレックスを単独で用いて、第三層（チューブ状フィルムの最内層）には、実施例10および13、14では第二層樹脂に非接着性樹脂である低密度ポリエチレン サンテックLD F-1920を用い、実施例11ではエコフレックスを、実施例12では第一層と同じポリ乳酸樹脂コンバウンドペレットを用い、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの3層の円筒ダイよりダイ温度を160℃に設定して押出し、所定の厚みの多層フィルムを製膜した。

#### 【0052】

その後、実施例10および13、14では製膜終了後、非接着性樹脂層である低密度ポリエチレン層を他の2層から剥がして目的としたフィルムを得て、それを用いて物性評価した。また、比較例3では、実施例10のフィルムの非接着性樹脂層を取り除いた後のフィルムと同じ組成、同じ層構成、同じ厚みのフィルムを直接得るために実施例10～14と同様にして、表3に示した組成になる様に第一層、第二層の原料を準備して、外側ダイリップ直径110ミリ、内側ダイリップ直径108ミリ、リップクリアランス1.0ミリの2層の円筒ダイよりダイ温度を160℃に設定して押出し、2種2層で厚みが10μm



・のフィルムを得ようとしたが、製膜方法はが低下して連続したフィルムは得られず、断片的に得られたフィルムで物性評価を実施した。

#### 【0053】

こうして得られたフィルムの物性評価結果を表3に示した。ただし、グロス(%)の値は第一層側の表面光沢度、グロス(%)を測定した値であり、艶消し性も第一層側で評価し、凹凸転写性および密着性評価は、実施例10、13、14、比較例3では第二層側をポリ塩化ビニル樹脂壁紙と密着させ、実施例11、12では第三層側をポリ塩化ビニル樹脂壁紙と密着させて、第一層側が外表面に出るように熱圧着して評価した。

表4には実施例1～14で得られたフィルムの防汚性テストの結果を示した。ただし、実施例10～14においては第一層側の表面を用いて防汚性テストを実施した。本発明のフィルムは防汚性にも優れたフィルムであることが分かる。また、シリコン樹脂の微粒子ポリマー(D)を含む実施例1、3、5、7、9、11、13のフィルムは更に防汚性に優れることが分かる。

#### 【0054】

ポリ乳酸系樹脂(A)		重量平均分子量	D体含量	光学純度	Tg	Tm	備考
結晶性ポリ乳酸(a1)	結晶性ポリ乳酸(a1)	220,000	1.2%	97%	57℃	175℃	
	結晶性ポリ乳酸(a2)	210,000	4.0%	92%	55℃	161℃	
	非晶性ポリ乳酸(a3)	220,000	13.1%	74%	54℃	なし	
多層フィルム用の第二層用樹脂					Tg	Tm	
非接着性樹脂	ピオノーレ#3001 (ポリブチレンサクシネートアジベート)				-45℃	95℃	昭和高分子(株)製品
	エコフレックス (生分解性脂肪族芳香族コポリエステル)				-30℃	110℃	BASF社製品
	サンデックLD F-1920(低密度ポリエチレン)						旭化成ケミカル(株)製品
可塑剤(C)							
	ATBC(アセチルケエン酸トリブチル)						日精化学工業社製品
	PL-019(グリセリンジアセトモノカブレート)						理研ビタミン(株)製品

無機ファイラー(B)		平均粒径	ハンター白度				
コロカソール-EX(炭酸カルシウム)	コロカソール-EX(炭酸カルシウム)	7.0μm	94.5以上				白石カルシウム(株)製品
	ハイファイラー#12(タルク)	3.0μm	92以上				松村産業(株)製品
	シベルナートFK310(シリカ)	2.0μm	-				デグサジャパン(株)製品
微粒子ポリマー(D)							
	KMP-590(シリコーン樹脂)	1.5μm					信越化学工業(株)製品

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2
原料組成(重量%)											
結晶性ポリ乳酸(a1)			60					80	58		
結晶性ポリ乳酸(a2)	81	86		76	90	74	77			66	92
非晶性ポリ乳酸(a3)			24					10	10		
ハイフラー#12		11	8	18		22			28	32	
コロカソル-EX	15						11	2			
シベルナート					5						
ATBC	4			6	5	4		8	4	2	
PL-019		3	8				12				8
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
KMP-590	1		1		1		2		3		
表面光沢度(グロス:%)	8	5	8	4	11	3	5	25	3	3	110
艶消し性	aa	aa	aa	aa	a	aa	aa	b	aa	aa	X
製膜安定性	aa	aa	aa	a	aa	b	aa	aa	c	X	aa
凹凸転写性および 密着性	aa	aa	aa	aa	aa	b	aa	aa	c	c	aa
ブロッキング	aa	aa	aa	aa	aa	aa	b	aa	aa	aa	aa
総合判定	AA	AA	AA	A	A	B	B	B	C	X	X

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例3
原料組成(重量%)							
第一層(最外層)の組成							
	結晶性ポリ乳酸(a1)				70		
	結晶性ポリ乳酸(a2)	81	86	84		91	81
	非晶性ポリ乳酸(a3)				16		
	ハイフイラー#12		11	5	14	9	
	コロカソル-EX	15					15
	シベルナート			3			
	ATBC	4		8			4
	PL-019		3				
	合計	100	100	100	100	100	100
KMP-590							
		1		1			
第二層(中間層)の組成							
	結晶性ポリ乳酸(a1)						
	結晶性ポリ乳酸(a2)		75	75			
	非晶性ポリ乳酸(a3)						
	ピオノーレ#3001				100		
	エコフレックス	100	25	25		100	100
	合計	100	100	100	100	100	100
第三層(最内層)の組成							
	エコフレックス		100	第一層 と同じ			なし
	サンテックLD F-1920	100			100	100	
	合計	100	100		100	100	
各層厚み(μm)							
	第一層	5	5	6	5	5	5
	第二層	5	5	4	5	5	5
	第三層	8	5	5	8	8	0
	合計	18	15	15	18	18	10
表面光沢度(グロス:%)							
	8	5	7	4	6	8	
艶消し性							
	aa	aa	aa	aa	aa	aa	
製膜安定性							
	aa	aa	aa	aa	aa	X	
凹凸転写性および密着性							
	aa	aa	aa	aa	aa	aa	
ブロッキング							
	aa	aa	aa	aa	aa	aa	
総合判定							
	AA	AA	AA	AA	AA	X	

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
防汚性テスト														
コーヒー	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級
クレヨン	5級	4級	5級	4級	5級	4級	5級	4級	5級	4級	5級	4級	5級	4級
しょうゆ	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級
水性ペン	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級	5級

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 8 】

本発明の艶消しフィルム又はシートは、ポリ乳酸系樹脂（A）、無機フィラー（B）を含む混合物からなるフィルム又はシートで、良好な製膜安定性を有し、且つ艶消し性に優れた単層または多層のフィルム又はシートである。また、これらのフィルムまたはシートは単独で用いられて、艶消し性で高級感を有する包装用資材、育成ハウスやマルチフィルム等の農業用資材として、または壁紙、スクリーン、室内装飾品、日用品、封筒、ファイルケース、カバー加工品等の学用品、文具、手帳などの他素材の表面に積層して用いられ、光沢を抑えて高級で落ち着いた外観や汚れ防止性を付与するフィルム又はシートとして、また、紙製品および紙容器等の表面に積層して、艶消し性で高級感を与え且つ適度な防水性を与えるラミ用フィルム又はシートの分野で好適に利用できる。

・【官報】女利官

【要約】

・【課題】良好な製膜安定性を有し且つ艶消し性に優れたポリ乳酸系樹脂フィルム又はシートの提供。

【解決手段】ポリ乳酸系樹脂（A）55～99.5重量%と無機フィラー（B）0.5～30重量%との混合物を含むことを特徴とする単層艶消しフィルムまたはシート。

【選択図】選択図なし

3 0 3 0 4 6 2 6 6  
20030820  
新規登録

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号  
旭化成ライフ&リビング株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017410

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-076981  
Filing date: 17 March 2004 (17.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**